

Systeme wie der harmonische Oszillator oder das Wasserstoffatom, in den wir eine exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung finden konnten, sind eher Ausnahmefälle. (Solche Systeme werden manchmal "integrierbar" genannt; sie haben meistens eine verborgene zusätzliche Symmetrie, die zur Lösbarkeit führt.)

In anderen Fällen kann eine annähernde analytische Lösung aber nützlich sein (neben einer "exakten" numerischen Lösung).

7.1 Rayleigh-Ritz-Variationsprinzip

Sei $\hat{H}$ ein Hamilton-Operator und

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \dots,$$

wobei $\{|n\rangle\}$ und $\{E_n\}$ nicht bekannt sind.

Uns interessieren $|0\rangle$ und E_0 . Sei $|\varphi\rangle$ ein physikalisch sinnvoller Ansatz für $|0\rangle$. Dann ist

$$E_\varphi \equiv \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle, \quad \langle \varphi | \varphi \rangle = 1$$

möglicherweise eine gute Näherung für E_0 .

Behauptung: $E_\varphi \geq E_0$.

Beweis:

$\{|n\rangle\}$ ist eine vollständige Menge

$$\Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle, \quad \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_\varphi &= \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 E_n \\ &= E_0 + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_0)} \end{aligned}$$

alle Terme nicht-negativ $\Rightarrow \square$.

Gleichheit gilt ($E_\varphi = E_0$) genau dann, wenn $|\varphi\rangle = |0\rangle$.

Das Variationsprinzip folgt, indem wir den Ansatz als Funktion einer Menge von Parametern schreiben $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$, und E_p in diesem Parameterraum minimieren; das Minimum stellt eine Näherung (eine obere Grenze) für E_0 dar:

Zum Beispiel:

$$R_{00}(r) \equiv G(\alpha_1, \alpha_2, \dots) e^{-\alpha_1 r - \alpha_2 r^2 \dots},$$

$$\text{mit } G = \left\{ \int_0^\infty dr r^2 [e^{-\alpha_1 r - \alpha_2 r^2 \dots}]^2 \right\}^{-\frac{1}{2}},$$

und

$$E_p(\alpha_1, \alpha_2, \dots) = \int_0^\infty dr r^2 R_{00}(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) \right] R_{00}(r).$$

Bemerkungen:

(1)

Die Energie des Grundzustandes kann in der Regel genauer genähert werden als die Wellenfunktion:

$$|\varphi\rangle = |0\rangle + \varepsilon |\Psi\rangle, \quad \langle 0|\Psi\rangle = 0$$

(d.h. Fehler sei der Ordnung ε)

$$\Rightarrow E_p = E_0 + \varepsilon^2 \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

(d.h. Fehler ist der Ordnung ε^2)

(2)

In Prinzip ist es auch möglich, die Energien und Wellenfunktionen der angeregten Zustände zu bestimmen. Seien $|0\rangle, \dots, |N-1\rangle$ bekannt.

Dann verlangt man vom Ansatz $|\varphi\rangle$ neben Normierung ($\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$) jetzt auch Orthogonalität:

$$\langle \varphi | k \rangle = 0, \quad k = 0, \dots, N-1.$$

Also gilt:

$$|\varphi\rangle = \sum_{n=N}^{\infty} c_n |n\rangle, \quad \sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

und

$$E_p = E_N + \sum_{n=N}^{\infty} |c_n|^2 (E_n - E_N) \geq E_N.$$

7.2 Zeitunabhängige Störungstheorie [Münster 17.2]

(bzw. Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie)

Sei $\hat{H} = \hat{H}_0 + g\hat{V}$, mit $|g| \ll 1$.

Wir nehmen an, daß die Eigenzustände und Eigenwerte des $\hat{H}_0$ schon bekannt sind:

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = E_{0n} |\varphi_n\rangle.$$

Unsere Aufgabe ist die Bestimmung derjenigen von $\hat{H}$:

$$\hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle.$$

Wir nehmen weiterhin an, daß:

- (i) das Spektrum auch für $g \neq 0$ diskret bleibt;
- (ii) die ungestörten Eigenzustände $|\varphi_n\rangle$ nicht entartet sind [andernfalls: Kapitel 7.4]
- (iii) $|\Psi_n\rangle$ und E_n als Potenzreihen in g dargestellt werden können.
[Konvergenz: Kapitel 7.3]

Also:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^m |\Psi_n\rangle^{(m)}; \quad |\Psi_n\rangle^{(0)} \equiv |\varphi_n\rangle$$

$$E_n = \sum_{m=0}^{\infty} g^m E_n^{(m)}; \quad E_n^{(0)} \equiv E_{0n}$$

Schrödinger-Gleichung:

$$\sum_{m=0}^{\infty} g^m \hat{H}_0 |\Psi_n\rangle^{(m)} + \sum_{m=0}^{\infty} g^{m+1} \hat{V} |\Psi_n\rangle^{(m)} = \sum_{p=0}^{\infty} g^p \sum_{m=0}^{\infty} g^m E_n^{(p)} |\Psi_n\rangle^{(m)}$$

$m \equiv m'-1$
 $m' \rightarrow m$

$m' \equiv p+m$
 $m = m'-p$
 $m' \rightarrow m$

$$\sum_{m=0}^{\infty} g^m \hat{H}_0 |\Psi_n\rangle^{(m)} + \sum_{m=1}^{\infty} g^m \hat{V} |\Psi_n\rangle^{(m-1)} = \sum_{n=0}^{\infty} g^m \sum_{p=0}^m E_n^{(p)} |\Psi_n\rangle^{(m-p)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{H}_0 |\Psi_n\rangle^{(m)} + \hat{V} |\Psi_n\rangle^{(m-1)} = \sum_{p=0}^m E_n^{(p)} |\Psi_n\rangle^{(m-p)}, m \geq 0}$$

Normierung:

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} g^m \sum_{p=0}^m \langle \psi_n | \psi_n \rangle^{(m-p)} = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \psi_n | \psi_n \rangle^{(0)} = \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1 \quad \& \quad \sum_{p=0}^m \langle \psi_n | \psi_n \rangle^{(m-p)} = 0, m \geq 1}$$

Lösung:

$$\underline{m=0}: \quad \hat{H}_0 |\psi_n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |\psi_n\rangle^{(0)} \quad \text{OK.}$$

$$\underline{m=1}: \quad \begin{cases} \hat{H}_0 |\psi_n\rangle^{(1)} + \hat{V} |\psi_n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |\psi_n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)} |\psi_n\rangle^{(0)} & | \cdot \langle \psi_n | \\ {}^{(0)}\langle \psi_n | \psi_n \rangle^{(1)} + {}^{(1)}\langle \psi_n | \psi_n \rangle^{(0)} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{E_n^{(1)} = \langle \psi_n | \hat{V} | \psi_n \rangle}}$$

$$\& \quad \underline{\underline{\langle \psi_n | \psi_n \rangle^{(1)} \text{ ist rein imaginär.}}}$$

Schreiben wir weiterhin $|\psi_n\rangle^{(1)}$ in der ursprünglichen Basis, $|\psi_n\rangle^{(1)} \equiv \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm}^{(1)} |\psi_m\rangle$, kriegen wir

$$\sum_{m=0}^{\infty} C_{nm}^{(1)} E_{0m} |\psi_m\rangle + \hat{V} |\psi_n\rangle = E_{0n} \sum_{m=0}^{\infty} C_{nm}^{(1)} |\psi_m\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n\rangle \quad | \cdot \langle \psi_p |$$

$$(E_{0p} - E_{0n}) C_{np}^{(1)} + \langle \psi_p | \hat{V} | \psi_n \rangle = E_n^{(1)} \delta_{pn}$$

$$p=n \Rightarrow \text{nichts Neues}$$

$$p \neq n \Rightarrow C_{np}^{(1)} = - \frac{\langle \psi_p | \hat{V} | \psi_n \rangle}{E_{0p} - E_{0n}}$$

Dazu verlangt die Normierungsbedingung: $\text{Re}[C_{nn}^{(1)}] = 0$.

$$\Rightarrow |\psi_n\rangle \approx \left[1 + i g \text{Im}(C_{nn}^{(1)}) \right] |\psi_n\rangle + g \sum_{p \neq n} \frac{\langle \psi_p | \hat{V} | \psi_n \rangle}{E_{0n} - E_{0p}} |\psi_p\rangle$$

unphysikalischer Phasenfaktor

$$\underline{m \geq 2}: \quad \dots$$